

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC922 U.S. PTO
09/675422
09/29/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月30日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第278249号

出 願 人

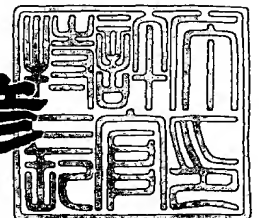
Applicant(s):

ソニー株式会社

2000年 6月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3052268

【書類名】 特許願

【整理番号】 9900388401

【提出日】 平成11年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/36

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地の 1 株式会社
社ソニー・エナジー・テック内

【氏名】 山口 晃

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地の 1 株式会社
社ソニー・エナジー・テック内

【氏名】 畑ヶ 真次

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地の 1 株式会社
社ソニー・エナジー・テック内

【氏名】 小丸 篤雄

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地の 1 株式会社
社ソニー・エナジー・テック内

【氏名】 永峰 政幸

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100076059

【弁理士】

【氏名又は名称】 逢坂 宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001775

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707812

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液型二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムをドーブ又は脱ドーブする正極活物質及び負極活物質と、非水電解液とを用いた非水電解液型二次電池において、負極に、繊維状炭素と鱗片状炭素とが含有されていることを特徴とする非水電解液型二次電池。

【請求項 2】 前記繊維状炭素の含有量が 0.02 重量%以上、5 重量%以下である、請求項 1 に記載した非水電解液型二次電池。

【請求項 3】 前記鱗片状炭素の含有量が 0.1 重量%以上、30 重量%以下である、請求項 1 に記載した非水電解液型二次電池。

【請求項 4】 前記鱗片状炭素と前記繊維状炭素との混合比（鱗片状炭素の重量／繊維状炭素の重量）が 0.2 以上、100 以下である、請求項 1 に記載した非水電解液型二次電池。

【請求項 5】 前記正極活物質が Li 複合酸化物であり、前記負極活物質が炭素質材料である、請求項 1 に記載した非水電解液型二次電池。

【請求項 6】 セパレータを介して正極と負極とが巻回された電極積層体を有する、請求項 1 に記載した非水電解液型二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムをドーブ（吸蔵）又は脱ドーブ（放出）する正極活物質及び負極活物質と、非水電解液とを用いた非水電解液型二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、電子機器用の二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が使用されている。しかし、近年、電子技術の進歩に伴い、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、電子機器用の二次電池を高エネルギー密度化することへの要求が強まっているが、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等で

は放電電圧が低く、エネルギー密度を十分に高くすることができないことが問題となっている。

【0003】

そこで、放電電圧が高くて自己放電が少なく、かつサイクル寿命の長い二次電池として、最近、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等に代わり、負極に炭素材料のような、リチウムイオンをドーピング及び脱ドーピングすることができる物質を用い、正極にリチウム及びコバルト複合酸化物のリチウム複合酸化物を用いた非水電解液型二次電池、いわゆるリチウムイオン電池が盛んに研究開発されるようになった。

【0004】

この種の非水電解液型二次電池では、負極活物質として黒鉛に代表される炭素材料を、正極活物質として Li_xMO_2 (Mは、1種類または2種以上の遷移金属を表し、 $0.05 < x < 1.10$ である) を、電解質として $LiPF_6$ や $LiBF_4$ などを使用する。そして電解質を溶解する有機溶媒としては、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトン、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジメチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン等が用いられる。

【0005】

このような非水電解液型二次電池は、携帯用電子機器に非常に適した電源であるが、最近では小型化・軽量化の要求に伴い、蓄電池と保護回路とケースからなるバッテリーパック型の電池を小型化して使用することが多くなってきている。そのため、二次電池に求められる大電流放電時の電池容量特性が従来より高くなってきている。この要求を満足させる電池特性を得るためには、正極や非水電解液の特性も重要であるが、負極の特性も向上させなければならない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

いかながら、近年要求されている大電流放電時での電池容量特性を負極に付与する点から見ると、十分満足のいくものとは言えない。

【0007】

そこで本発明は、このような従来の実情に鑑みてなされたものであり、大電流放電時に良好な電池容量特性を発揮する非水電解液型二次電池を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

即ち本発明は、リチウムをドーブ又は脱ドーブ可能な正極活物質及び負極活物質と、非水電解液とを用いた非水電解液型二次電池において、負極に、繊維状炭素と鱗片状炭素とが含有されていることを特徴とする非水電解液型二次電池に係るものである。

【0009】

本発明の非水電解液型二次電池によれば、負極に含有される前記繊維状炭素と鱗片状炭素が負極粒子間に入り込むことにより、繊維状炭素が電解液の保液性を向上させ、さらに鱗片状炭素が活物質粒子間に介在してその導電性を向上させる（内部抵抗が小さくなる）という相乗効果が生じ、これによって、重負荷電流時でもスムーズにリチウムイオンのドーブ又は脱ドーブ反応が行われ、重負荷電流での電池容量が高くなるのである。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の非水電解型二次電池においては、前記繊維状炭素の含有量が0.02重量%以上、5重量%以下（更には、0.5重量%以上、4重量%以下）であり、前記鱗片状炭素の含有量が0.1重量%以上、30重量%以下（更には1重量%以上、20重量%以下、より望ましくは1重量%以上、10重量%以下）であるのが望ましい。

【0011】

また、前記鱗片状炭素と前記繊維状炭素との混合比（（鱗片状炭素の重量）÷（繊維状炭素の重量））が0.2以上、100以下（更には、0.4以上、20以下）とするとよい。

【0012】

そして、前記正極活物質がLi複合酸化物であり、負極活物質が炭素質材料である正極と負極とがセパレータを介して巻回された電極積層体を有することが望ましい。

【0013】

以下、好ましい実施の形態を挙げて、適宜、図面を参照しながら本発明をさらに具体的に説明する。

【0014】

まず、図5は、本発明の実施の形態による非水電解液型二次電池の構造を示すものである。この二次電池は円筒状の電池缶1の内壁とセンターピン2との間に、それぞれ集電体3、4と一体に負極5と正極6とがセパレータ7を介して交互に巻回された積層構造を有し、この電極積層体11は非水電解液（図示せず）が含浸されている。電極積層体11の上下には絶縁板8が設けられ、その下部は負極リード9に接続する電池缶底部10で塞がれ、またその上部は正極リード12に接続し、過充・放電時に内部ガス圧を放出する安全弁13と、さらにその上を覆う電池蓋14とによって塞がれている。なお、図中の15は正・負極間を絶縁するガスケット、16は過放電防止用のPTC (Positive temperature coefficient) 素子である。

【0015】

この非水電解液型二次電池においては、基本的にリチウムイオンのドーブ及び脱ドーブの可態な、正極5と負極6とから構成され、これらの電極は通常、多孔物質等からなるセパレータ7を介して分離された状態で、有機溶媒にリチウム化合物を溶解した非水電解液中に浸漬されている。

【0016】

正極6にはたとえばリチウム複合酸化物等の正極活物質が、また負極5にはたとえば黒鉛等の負極活物質に後述する繊維状炭素及び鱗片状炭素が混入されたものが用いられ、通常これらの活物質は金属箔等の集電体3、4に保持された状態で、極として用いられる。正極活物質も負極活物質も、いずれも分子構造的に、リチウムイオンがドーブ及び脱ドーブできる層構造を有している点で、共通して

いる。

【0017】

そして、電極材料と非水電解液は殆ど反応を起こさず、電解液中をリチウムイオンが移動する原理となっており、放電の際には負極5からリチウムイオンが離脱（脱ドーブ）し、セパレータ7を通して正極6側へ移動し、充電の際には逆にリチウムイオンが正極6から離れて、負極5側に入り込む（ドーブ）。

【0018】

本実施の形態においては、図1に拡大図示するように、負極5は、集電体（例えば銅箔20）上に負極活物質17が結着材（図示せず）で固められたものであるが、負極活物質17に加えて繊維状炭素18が混入されている。これは、負極活物質より細かくて細長いので、粒状の負極活物質17同士の間にある間隙へ入り込み、電解液が負極活物質17間にくまなく浸透でき、保液性が向上する。さらに、また、鱗片状炭素19が負極活物質17に混入されている。この鱗片状炭素19は、高結晶性による大きな電子導電性に加え、細かいが扁平形をしているため、負極活物質粒子17同士の間隙に入ると、粒子同士の接触を十分なものとし、負極活物質粒子間の導電性が向上する。

【0019】

こうした優れた効果を得る上で、上記の繊維状炭素18の含有量が0.02重量%以上、5重量%以下（更には、0.5重量%以上、4重量%以下）であり、鱗片状炭素19の含有量が0.1重量%以上、30重量%以下（更には1重量%以上、20重量%以下、より望ましくは1重量%以上、10重量%以下）であるのが望ましい。また、鱗片状炭素19と繊維状炭素18との混合比（鱗片状炭素の重量）÷（繊維状炭素の重量）が0.2以上、100以下（更には、0.4以上、20以下）とするとよい。なお、負極活物質17の含有量は65～99.8重量%であってよい。

【0020】

また、繊維状炭素18の平均繊維径は0.01～1 μ m、平均繊維長は1～100 μ mであり、鱗片状炭素19の平均粒径は0.5～50 μ m、平均厚さは0.01 μ m～1 μ mであるのが望ましい。なお、負極活物質17の平均粒径は1

～100 μm としてよい。

【0021】

次に負極6の構成材料について更に詳細に説明する。

【0022】

まず、リチウムのドーブ又は脱ドーブが可能な負極活物質としては、たとえば炭素材料を使用することができるが、そのような炭素材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を焼成したもの）、炭素繊維、活性炭を用いることができる。また、炭素材料の他に、リチウムイオンのドーブ又は脱ドーブ可能な結晶質または非晶質金属酸化物も負極として使用可能である。

【0023】

しかし、好ましいのは、グラファイト、ソフトカーボン（易黒鉛化性炭素）、ハードカーボン（難黒鉛化性炭素）である。また、樹脂分をある程度含んだものが適している。

【0024】

なお、グラファイトは天然黒鉛でも人造黒鉛でもよいが、たとえば d_{002} （黒鉛化度）が約0.336 nm、 L_c （c軸方向の層構造の重なり）が100を超えるもの、 D_{50} （粒径）が30 nm前後、BET（比表面積）が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 前後のものが好ましい。ハードカーボンとしては、たとえば d_{002} が0.37～0.38 nmのものが好ましい。

【0025】

そして、このようなリチウムのドーブ及び脱ドーブが可能な負極活物質に、繊維状炭素と鱗片状炭素とを混合させて負極を成型する。

【0026】

繊維状炭素であるが、これには繊維状に紡糸された高分子物質やピッチからなるプリカーサーを熱処理することで得られるものと、ベンゼン等の有機物蒸気を1000℃程度の温度の基板上に直接流し、鉄微粒子等を触媒として炭素結晶を成長させることで得られる気相成長炭素等がある。

【0027】

熱処理によって繊維状炭素を得る場合の高分子系のプリカーサーとしては、ポリアクリロニトリル（PAN）、レーヨンがある。また、ポリアミド、リグニン、ポリビニルアルコール等も使用可能である。

【0028】

又、ピッチ系のプリカーサーとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類や、アスファルトなどから、蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものの他に、木材の乾留時に生成されるピッチ等もある。

【0029】

さらに、ピッチとなる出発原料としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3,5-ジメチルフェノール樹脂等がある。

【0030】

石炭を原料とするピッチは、炭素化の途中、最高400℃程度で液状として存在し、その温度で保持することにより芳香環同士が縮合、多環化して積層配向した状態となり、その後500℃程度以上の温度になると、固体の炭素前駆体、即ちセミコークスとなる。このような過程を液相炭素化過程と呼び、易黒鉛化炭素の典型的な生成過程である。

【0031】

その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その他の誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、あるいは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、さらにはそれらの誘導体も原料として使用可能である。

【0032】

高分子系のプリカーサー、ピッチ系のプリカーサーともに、不融化あるいは安定化という工程を経て、その後さらに高温中で熱処理されることで繊維状炭素と

なる。

【0033】

なお、この不融化あるいは安定化の工程とは、高分子等が炭素化の際に溶融や熱分解を起こさないよう、繊維表面を酸、酸素、オゾン等を用いて酸化を行う工程である。この際の処理方法はプリカーサーの種類によって適宜選択できる。ただし、処理温度はプリカーサーの融点以下を選択する必要がある。また、必要に応じて複数回処理を繰り返し、安定化が十分に施されるようにしても良い。

【0034】

そして、繊維状炭素を得るには、この不融化あるいは安定化が施された高分子系のプリカーサーあるいはピッチ系のプリカーサーを、窒素等の不活性ガスの気流中で、温度300～700℃で炭化した後、さらに不活性ガスの気流中で昇温速度毎分1～100℃、到達温度900℃～1500℃、到達温度での保持時間0～30時間程度の条件で焼することによって得られる。勿論、場合によっては炭化を省略しても良い。

【0035】

一方、炭素繊維を気相成長法によって得る場合において、出発原料として気体状となり得る有機物であればいずれでも良い。例えば、ベンジン、エチレン、プロパン等の常温で気体状で存在するもの、あるいは熱分解温度以下の温度で加熱気化できる有機物が使用可能である。

【0036】

そして、気化した有機物は、直接高温の基板上に放出されることで繊維状炭素として結晶成長する。この際の温度は、400℃～1500℃程度が好ましく、出発原料である有機物の種類によって適宜選択される。また、基板の種類は、石英、ニッケル等が好ましいが、やはり出発原料である有機物の種類によって適宜選択される。

【0037】

このとき、結晶の成長を促進するために触媒を用いても良い。触媒としては鉄やニッケル又はその混合物等を微粒子化したものが使用可能であり、その他には黒鉛化触媒と称される金属やその酸化物も触媒として機能する。これら触媒は、

出発原料である有機物の種類によって適宜選択される。

【0038】

繊維状炭素の外径や長さは、調製条件によって適宜選択可能である。

【0039】

そして、高分子を原料にする場合には、繊維状に成形する時の吹き出しノズル内径などや、吹き出し速度によって適当な繊維径や長さを得ることができる。また、気相成長法による場合には、基板や触媒など結晶成長の核となる部分の大きさを適宜選択することで最適な繊維径を得ることができる。

【0040】

また、原料となるエチレン、プロパン等の有機物の供給量を規定することにより繊維径や直線性は適宜選択できる。

【0041】

なお、得られた繊維状炭素は、さらに不活性ガス気流中、昇温速度毎分1～100℃、到達温度2000℃以上（好ましくは2500℃以上）、到達温度での保持時間0～30時間程度の条件で黒鉛化处理するようにしても良い。

【0042】

また、得られた繊維状炭素は、電極の厚みや活物質の粒径等に合わせて粉碎しても良く、紡糸時に単繊維となったものも使用可能である。なお、粉碎は炭化、か焼の前後、あるいは黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行っても良い。

【0043】

次に、鱗片状炭素としては、天然黒鉛であっても、石炭やピッチに代表される有機材料を炭素化し、さらに高温処理した人造黒鉛であってもよい。

【0044】

天然黒鉛は、ほとんどが鉱石として産出される。その産地は中国、マダガスカル、セイロン、メキシコ、ブラジル等である。鉱石の状態では黒鉛以外の無機不純物が多く、特に金属元素は電気化学的に溶出して電池に対して悪影響を及ぼすことがあるため、これらを溶媒によって溶解させ、洗い流すことが望ましい。こうした溶媒としては、水に対してフッ化水素、塩化水素等を含ませた無機の酸性水溶液や、有機酸を含む水溶液、またカセイソーダ等を含ませた無機のアルカリ

性水溶液や、塩基性有機物を含む水溶液、さらに有機系溶媒が使用可能である。

【 0 0 4 5 】

ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどから、蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものの他に、木材乾留時に生成するピッチ等もある。

【 0 0 4 6 】

さらに、ピッチとなる出発原料としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3, 5-ジメチルフェノール樹脂等がある。

【 0 0 4 7 】

その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その他の誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、あるいは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、さらにはそれらの誘導体も原料として使用可能である。

【 0 0 4 8 】

以上の有機材料を出発原料として所望の粒状炭素を生成するには、例えば、上記有機材料を窒素等の不活性ガス気流中、300～700℃で炭化した後、さらに不活性ガス気流中、昇温速度毎分1～100℃、到達温度900～1500℃、到達温度での保持時間0～30時間程度の条件でか焼し（このプロセスまで経たものが易黒鉛化性炭素材料である。）、さらに2000℃以上（好ましくは2500℃以上）で熱処理されることによって得られる。勿論、場合によっては炭化やか焼操作を省略しても良い。

【 0 0 4 9 】

得られた天然あるいは人造の黒鉛材料は、粉碎・分級して鱗片状黒鉛とされるが、鱗片形状とするためには、結晶性の高い材料である必要があり、より平板な粒子を得るためには、ファンデルワールス力で弱く結合した炭素六角網平面から

剥がれることが都合よく、また、導電剤として十分な電子導電性を得るためにも、高い結晶性が要求される。

【0050】

鱗片状炭素は、X線回折法で得られる(002)面間隙が好ましくは0.3360nm未満であり、(002)面のc軸結晶子の厚みが100nm以上であることが好ましい。また、JIS K-1469記載の方法で測定される嵩密度が 0.4 g/cm^3 以下であり、レーザ回折法によって測定される最大粒径が50 μm 以下であるのが好ましい。

【0051】

又、正極材料は特に限定されないが、十分な量のLiを含んでいることが好ましく、例えば一般式 LiM_xO_y （ただし、MはCo、Ni、Mn、Fe、Al、V、Tiの少なくとも1種を表す。）で表されるようなリチウムと遷移金属とからなる複合金属酸化物や、Liを含んだ層間化合物等が好適である。

【0052】

負極活物質、繊維状炭素及び鱗片状炭素の混合物や、正極活物質及びその添加剤を固めるために用いられる結着材としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

【0053】

電解液としては、有機溶剤に電解質を溶解したものであれば、従来から知られていたものを広く使用することができる。このような有機溶剤としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジメエキシエタン、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。また電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、C

$\text{H}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等を使用することができる。

【0054】

本実施の形態の非水電解易型二次電池の形状については、特に制限はなく、図5に示した円筒形をはじめ、ボタン形、角形、コイン形など用途に応じて自由に選ぶことができる。

【0055】

以上のような本実施の形態の非水電解液型二次電池においては、負極粒子間に繊維状炭素と鱗片状炭素が入り込み、繊維状炭素の効果として電解液の保液性が上がり、鱗片状炭素の効果として活物質粒子間の導電性が向上し、これらの相乗効果で、電池内部抵抗が小さくなり、大電流放電（重負荷電流）時でもスムーズにリチウムイオンのドーブ又は脱ドーブ反応が行われ、重負荷電流時の電池容量が高くなる。また、上記のような複合材料で負極を成型すると、高い充填性で負極を形成でき、このことによっても負極の内部抵抗が小さくなり、高い導電性を発揮、全体として電池のエネルギー密度も高くなる。

【0056】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。

【0057】

例1

フィラーとなる石炭系コークス100重量部に対し、バインダーとなるコールタル系ピッチを30重量部加え、約100℃で混合した後、プレスにて圧縮成型し、炭素成型体の前駆体を得た。この前駆体を1000℃以下で熱処理して得た炭素材料成型体に、200℃以下で溶融させたバインダーピッチを含浸し、1000℃以下で熱処理するという、ピッチ含浸工程及び焼成工程を数回繰り返した。その後、この炭素成型体を不活性雰囲気中で2700℃にて熱処理し、黒鉛化成型体を得た後、粉碎分級し、試料粉末（負極活物質17）を作製した。

【0058】

なお、このとき得られた黒鉛材料についてX線回折測定を行った結果、（002）面の面間隔は0.337nm、（002）面のC軸結晶子の厚みが50.0

n m、ピクノメータ法による真密度は2.23、嵩密度が 0.83 g/cm^3 、平均形状パラメータ x_{ave} が10、BET法による比表面積が $4.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、レーザ回折法による粒度分布は平均粒径が $31.2 \mu\text{m}$ 、累積10%粒径が $12.3 \mu\text{m}$ 、累積50%粒径が $29.5 \mu\text{m}$ 、累積90%粒径が $53.7 \mu\text{m}$ 、黒鉛粒子の破壊強度の平均値が 7.1 kgf/mm^2 であった。

【0059】

次に、以上のようにして作製した試料粉末（負極活物質17）に、繊維状炭素18である平均繊維径 $0.2 \mu\text{m}$ 、平均繊維長 $15 \mu\text{m}$ の昭和電工社製「VGC F」を1重量%、鱗片状炭素19である平均粒径 $9 \mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.1 \mu\text{m}$ のロンザ社製「KS-15」を5重量%それぞれ混合し、この混合物を負極材料として、図5の如き円筒形の非水電解液型二次電池を作製した。

【0060】

即ち、負極5を作製するために、上記の混合試料粉末90重量部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）10重量部とを混合して負極合剤を調製し、溶剤となるN-メチルピロリドンに分散させてスラリー（ペースト状）にした。

【0061】

次いで、負極集電体3として厚さ $10 \mu\text{m}$ の帯状の銅箔を用い、上記の負極合剤スラリーをこの集電体の両面に塗布し、乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型して、帯状負極5を作製した。

【0062】

また、正極6を作製ために、まず、正極活物質を以下のようにして作製した。

【0063】

炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルを混合し、この混合物を空気中、温度 900°C で5時間焼成した。そして、得られた材料についてX線回折測定を行った結果、JCPDS（Joint Committee Powder Diffraction Standards：粉末回折標準委員会）ファイルに登録された LiCoO_2 のピークと良く一致していた。

【0064】

この LiCoO_2 を粉碎すると、レーザー回折法で得られる累積50%粒径が $15\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末となった。そして、 LiCoO_2 粉末95重量部と炭酸リチウム粉末5重量部を混合し、この混合物の91重量部に、導電剤としての鱗片状黒鉛を6重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを3重量部混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー（ペースト状）にした。

【0065】

正極集電体4として厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔を用い、上記の正極合剤スラリーをこの集電体の両面に均一に塗布、乾燥させた後、圧縮成型して、帯状正極6を作製した。

【0066】

次いで、以上のようにして作製された帯状負極5、帯状正極6を用い、図5に示したように、厚さ $25\mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ7を介して、負極5、セパレータ7、正極6、セパレータ7の順に積層してから多数回巻回し、外径 18mm の渦巻型電極体11を作製した。

【0067】

このようにして作製した渦巻型電極体11を、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶1に収納した。そして、渦巻型電極体の上下両面には絶縁板8を配設し、アルミニウム製の正極リード12を正極集電体4から導出して電池蓋14に、ニッケル製の負極リード9を負極集電体3から導出して電池缶1に溶接した。

【0068】

この電池缶1の中に、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）との等容量混合溶媒に LiPF_6 を 1.0mol/l の割合で溶解した電解液を注入した。次いで、アスファルトを表面に塗布した絶縁封口ガスケット15を介して電池缶1をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全弁装置13、PTC素子16並びに電池蓋14を固定し、電池内の気密性を保持させ、直径 18mm 、高さ 65mm の円筒形の非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 6 9 】

例 2

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 3 重量 % と 5 重量 % 混合する以外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 7 0 】

例 3

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 4 重量 % と 5 重量 % 混合する以外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 7 1 】

例 4

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 4 . 8 重量 % と 5 重量 % 混合する以外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 7 2 】

例 5

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 5 重量 % と 5 重量 % 混合する以外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 7 3 】

例 6

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 0 . 5 重量 % と 5 重量 % 混合する以外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 7 4 】

例 7

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 0 . 0 5 重量 % と 5 重量 % 混合する以外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 7 5 】

例 8

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 0 . 0 2 重量 % と 5 重量 % 混合する以外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 7 6 】

例 9

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 1 重量%と 1 0 重量%混合する
以外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 7 7 】

例 1 0

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 1 重量%と 2 0 重量%混合する
以外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 7 8 】

例 1 1

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 1 重量%と 2 8 重量%混合する
以外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 7 9 】

例 1 2

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 1 重量%と 3 0 重量%混合する
以外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 8 0 】

例 1 3

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 1 重量%と 1 重量%混合する以
外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 8 1 】

例 1 4

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 1 重量%と 0 . 5 重量%混合す
る以外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【 0 0 8 2 】

例 1 5

前記 V G C F と前記 K S - 1 5 とを、それぞれ 1 重量%と 0 . 2 重量%混合す
る以外は例 1 と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【0083】

例 16

前記VGCFと前記KS-15とを、それぞれ1重量%と0.1重量%混合する以外は例1と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【0084】

例 17

前記VGCFと前記KS-15とを混合しない以外は例1と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【0085】

例 18

前記VGCFのみを1重量%混合する以外は例1と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【0086】

例 19

前記KS-15のみを5重量%混合する以外は例1と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【0087】

例 20

前記VGCFと前記KS-15とを、それぞれ0.01重量%と5重量%混合する以外は例1と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【0088】

例 21

前記VGCFと前記KS-15とを、それぞれ6重量%と5重量%混合する以外は例1と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【0089】

例 22

前記VGCFと前記KS-15とを、それぞれ1重量%と0.05重量%混合する以外は例1と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【0090】

例 2 3

前記VGC Fと前記KS-15とを、それぞれ1重量%と40重量%混合する以外は例1と同様にして、非水電解液型二次電池を作製した。

【0091】

＜電池特性の評価＞

以上のようにして作製した各例の電池について、まず充電を行った。充電は23℃の環境下で、定電流0.5A、最大電圧4.2V、そして4時間の定電流及び定電圧条件とした。次に、23℃環境下で、放電を定電流0.5Aとして終止電圧2.75Vまで行い、初期容量を調べた。

【0092】

その後、23℃環境下で、充電を定電流1.0A、最大電圧4.2Vとした2.5時間の定電流及び定電圧条件で行った。その後、周波数1KHz、印加電圧10mVで交流インピーダンスを測定し、電池内部抵抗を調べた。次に、定電流5Aとして終止電圧2.75Vまで23℃環境下で放電を行い、電池容量を調べた。

【0093】

以上の結果を下記表1に示す。また、鱗片状炭素：KS-15の含有量を5重量%と一定にしたときのVGC Fの含有量による特性変化を図2に示すとともに、繊維状炭素：VGC Fの含有量を1重量%と一定にしたときのKS-15の含有量による特性変化を図3に示し、また、鱗片状炭素：KS-15と繊維状炭素：VGC Fとの混合比による特性変化を図4に示す。

【 0 0 9 4 】

表 1

	繊維状炭素 「VGCF」の 含有量 (重量%)	鱗片状炭素 「KS-15」の 含有量 (重量%)	KS-15/VGCF (混合比)	初期容 量 (mAh)	5A時の 電池容 量 (mAh)	23℃での電 池内部抵抗 (mΩ)
例 1	1	5	5.00	1603	1053	55
例 2	3	5	1.67	1610	1055	54
例 3	4	5	1.25	1608	950	59
例 4	4.8	5	1.04	1601	710	64
例 5	5	5	1.00	1600	700	66
例 6	0.5	5	10.00	1605	985	58
例 7	0.05	5	100.00	1606	698	66
例 8	0.02	5	250.00	1602	605	70
例 9	1	10	10.00	1603	880	61
例 10	1	20	20.00	1602	680	67
例 11	1	28	28.00	1600	609	69
例 12	1	30	30.00	1599	600	70
例 13	1	1	1.00	1605	785	62
例 14	1	0.5	0.50	1608	751	62
例 15	1	0.2	0.20	1610	620	69
例 16	1	0.1	0.10	1615	601	70
例 17	0	0	-	1600	481	83
例 18	1	0	0.00	1625	510	75
例 19	0	5	-	1602	509	75
例 20	0.01	5	500.00	1603	511	74

表 1 (続き)

	繊維状炭素	鱗片状炭素	KS-15/VGCF	初期容	5A時の	23℃での電
	「VGCF」の	「KS-15」	(混合比)	量	電池容	池内部抵抗
	含有量	の含有量		(mAh)	量	(mΩ)
	(重量%)	(重量%)			(mAh)	
例21	6	5	0.83	1590	510	75
例22	1	0.05	0.05	1601	512	73
例23	1	40	40.00	1575	499	78

【0095】

これらの結果から明らかなように、負極試料粉末に繊維状炭素と鱗片状炭素を全く混合しない例17よりも負極試料粉末に繊維状炭素と鱗片状炭素の双方又は一方を混合した例ではいずれも定電流5A時の容量が高くなり、また電池内部抵抗も低くなるが、負極試料粉末に繊維状炭素と鱗片状炭素の一方を混合したものよりも双方を混合した方が定電流5A時の容量が更に高くなり、また電池内部抵抗も更に低くなる。

【0096】

図1に、負極断面を走査電子顕微鏡で撮影したものを模式図として示したが、この模式図から分るように、負極粒子間に繊維状炭素と鱗片状炭素が入ることで、繊維状炭素の効果で電解液の保液性が上がる部分と鱗片状炭素の効果で活物質粒子間の導電性が向上している部分との相乗効果の影響で、重負荷電流時でもスムーズにリチウムイオンのドーブ又は脱ドーブ反応が行われ、重負荷電流での電池容量を高くしていると予想される。

【0097】

しかし、例1～8より、例えば繊維状炭素の含有量の増加に伴い、5Aでの容量は高くなるが、例21で示すようにその含有量が6重量%にまで増加させると、容量は大きく向上しない。また、例20で示すように含有量が0.01重量%

まで低下させると、同様に容量は大きく向上しない。従って、繊維状炭素の添加量には適切な値が存在し、0.02重量%以上、5重量%以下、更には0.5重量%以上、4重量%以下とすれば、電池容量が大きく向上し、また内部抵抗も小さくできる。

【0098】

図2から明らかなように、繊維状炭素の含有量が5重量%を超えると、23℃での電池内部抵抗が増し、0.02重量%未満になると急激に23℃での電池内部抵抗が増加することが分る。従って繊維状炭素の含有量は、0.02重量%以上で5重量%以下（Aで表わす範囲）であるのが好ましいが、より好ましくは0.5重量%以上で4重量%以下（A'で表わす範囲）である。

【0099】

また、実施例1、9～16より、鱗片状炭素の含有量の増加に伴い、5Aでの容量は高くなるが、例23で示すように含有量が40重量%にまで増加させると、容量は大きく向上しない。そして、例22で示すように含有量が0.05重量%まで低下させると、同様に容量は大きく向上しない。従って、鱗片状炭素の添加量には適切な値が存在し、0.1重量%以上、30重量%以下、更には1重量%以上、10重量%以下とすれば、電池容量が増大し、内部抵抗も小さくなる。

【0100】

図3から明らかなように、鱗片状炭素の含有量が30重量%を超えると、電池容量が大きくは向上せず、23℃での電池内部抵抗が増し、0.1重量%未満になると、やはりこれらの特性が劣化することが分る。従って鱗片状炭素の含有量は0.1重量%以上、30重量%以下（Bで表わす範囲）であるのが好ましいが、より好ましくは1重量%以上、10重量%以下（B'で表わす範囲）である。

【0101】

また、図4は、鱗片状炭素と繊維状炭素との混合比{(鱗片状炭素の重量)÷(繊維状炭素の重量)}と、定電流5A時の容量との関係を示したグラフである。図4から分るように、鱗片状炭素と繊維状炭素との混合比は適切な値が存在し、0.2以上、100以下（Cで表わす範囲）が好ましいが、より好ましくは0.4以上、20以下（C'で表わす範囲）であることが分る。

【0102】

以上、説明した本発明の実施の形態及び実施例は本発明の技術的思想に基づいて更に変形が可能である。

【0103】

例えば、繊維状炭素及び鱗片状炭素のサイズや種類などは、任意に変更し、また組み合わせることができる。また、これらの炭素以外の例えば細粒状炭素、その他の添加物を更に混合してもよい。

【0104】

【発明の作用効果】

本発明は上述した如く、リチウムをドーブ又は脱ドーブする正極活物質及び負極活物質と、非水電解液とを用いた非水電解液型二次電池の負極に、繊維状炭素と鱗片状炭素とが含有されているので、繊維状炭素と鱗片状炭素が負極粒子間に入り込むことにより、繊維状炭素が電解液の保液性を向上させ、さらに鱗片状炭素が活物質粒子間に介在してその導電性を向上させる（内部抵抗が小さくなる）という効果が生じ、これによって重負荷電流時でもスムーズにリチウムイオンのドーブ又は脱ドーブ反応が行われ、重負荷電流での電池容量が高くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態による負極の一部分の概略拡大図である。

【図2】

同、負極に用いる繊維状炭素：V G C Fの含有量と、定電流5 A時の電池容量及び23℃での電池内部抵抗との相関図である。

【図3】

同、負極に用いる鱗片状炭素：K S - 1 5の含有量と、定電流が5 A時の電池容量及び23℃での電池内部抵抗との相関図である。

【図4】

同、鱗片状炭素と繊維状炭素との混合比 { (鱗片状炭素の重量) ÷ (繊維状炭素の重量) } と、定電流5 A時の電池容量及び23℃での電池内部抵抗との相関図である。

【図 5】

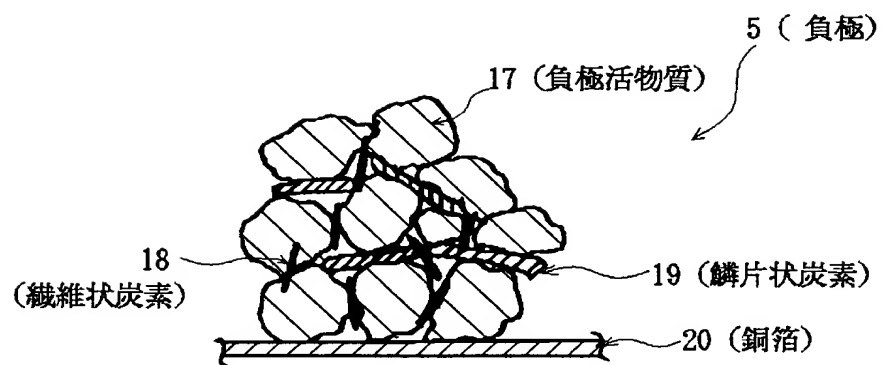
同、円筒形の非水電解液型二次電池の縦断面図である。

【符号の説明】

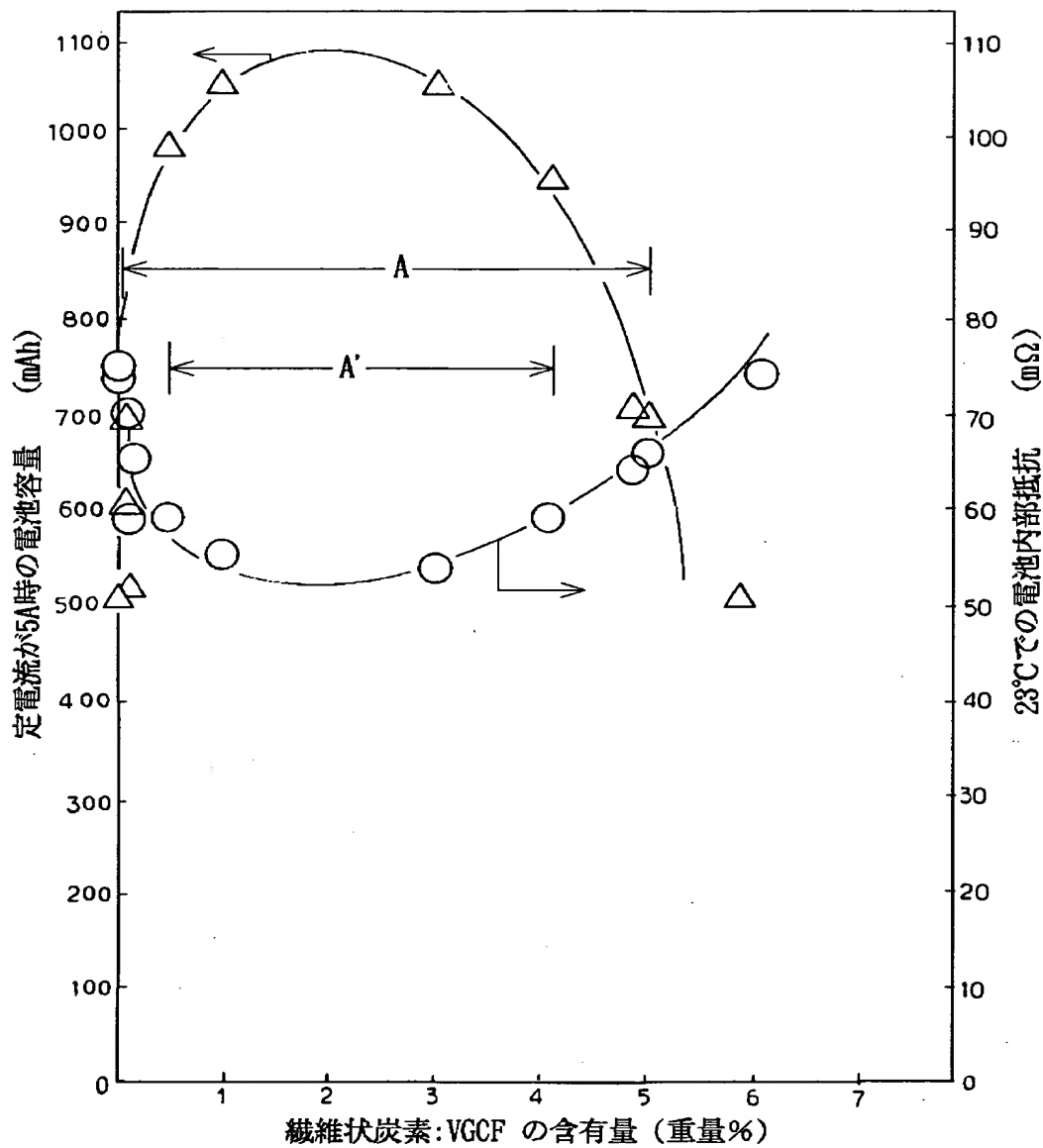
1 …電池缶、2 …センターピン、3、4 …集電体、5 …負極、6 …正極、
7 …セパレータ、8 …絶縁板、9、12、…リード、10 …電池缶底部、
11 …電極積層体、13 …安全弁、14 …電池蓋（正極）、15 …ガスケット、
16 …PTC素子、17 …負極活物質、18 …繊維状炭素、19 …鱗片状炭素、
20 …銅箔

【書類名】 図面

【図 1】

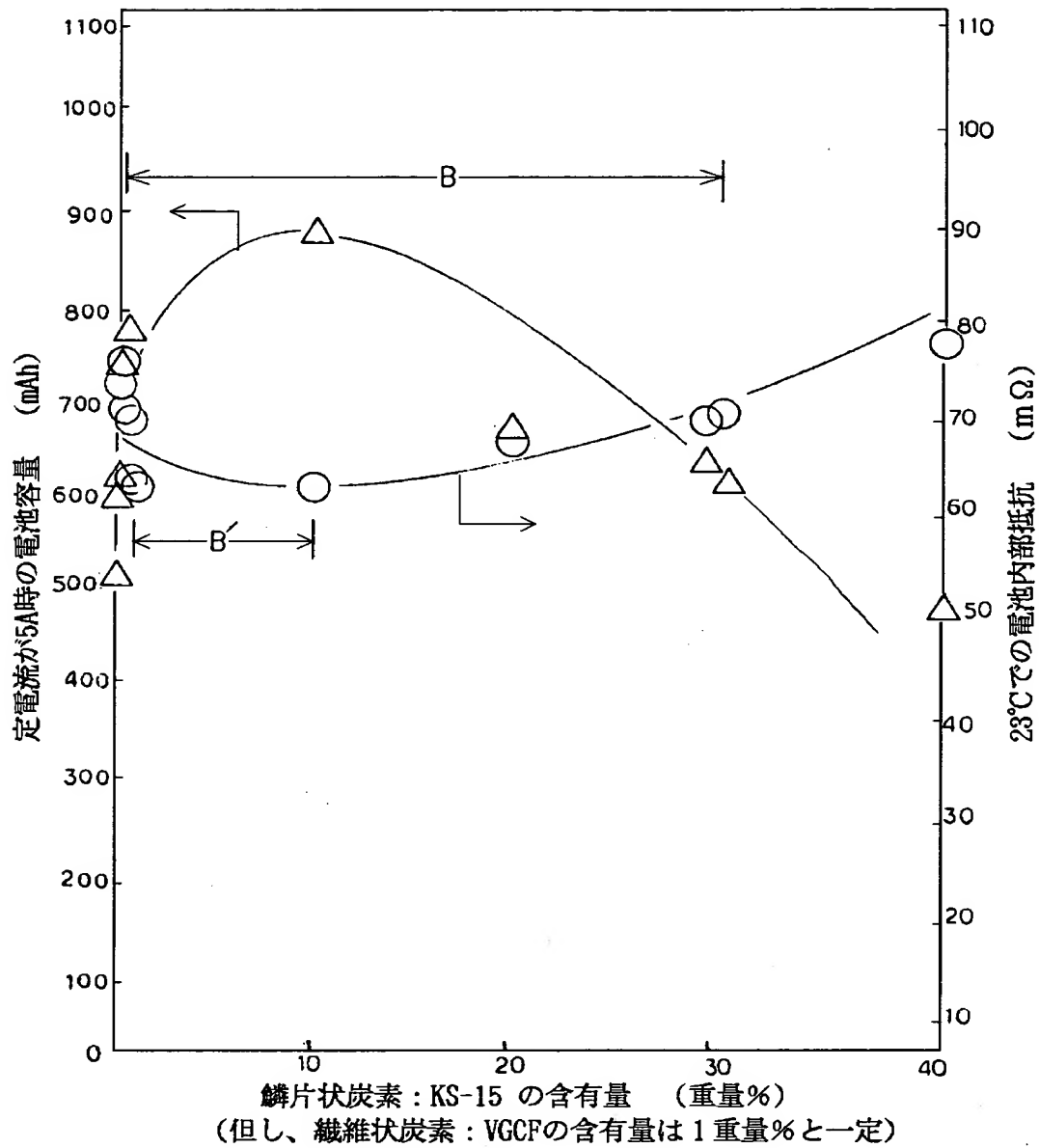


【図 2】

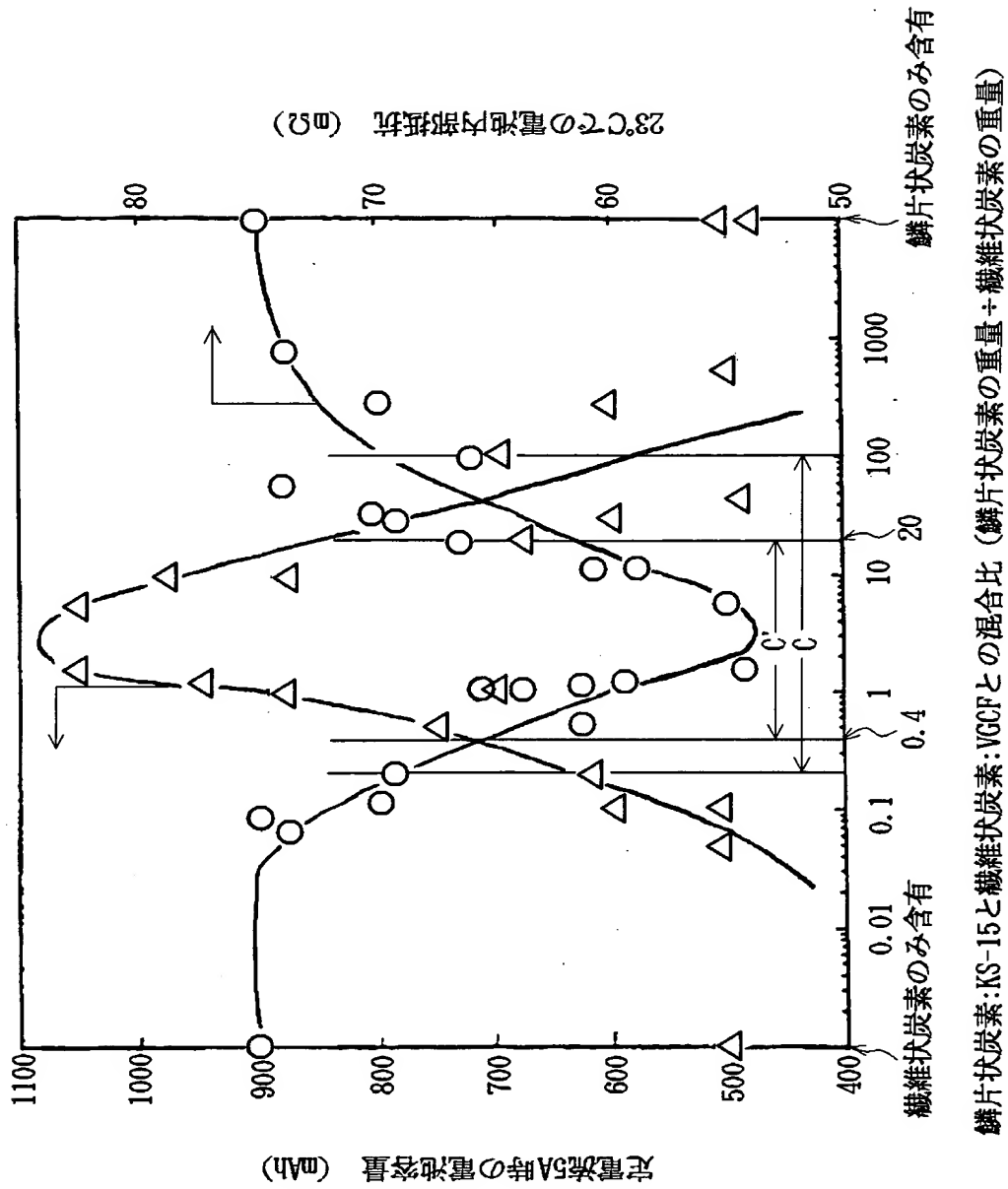


(但し、鱗片状炭素:KS-15の含有量は5重量%と一定)

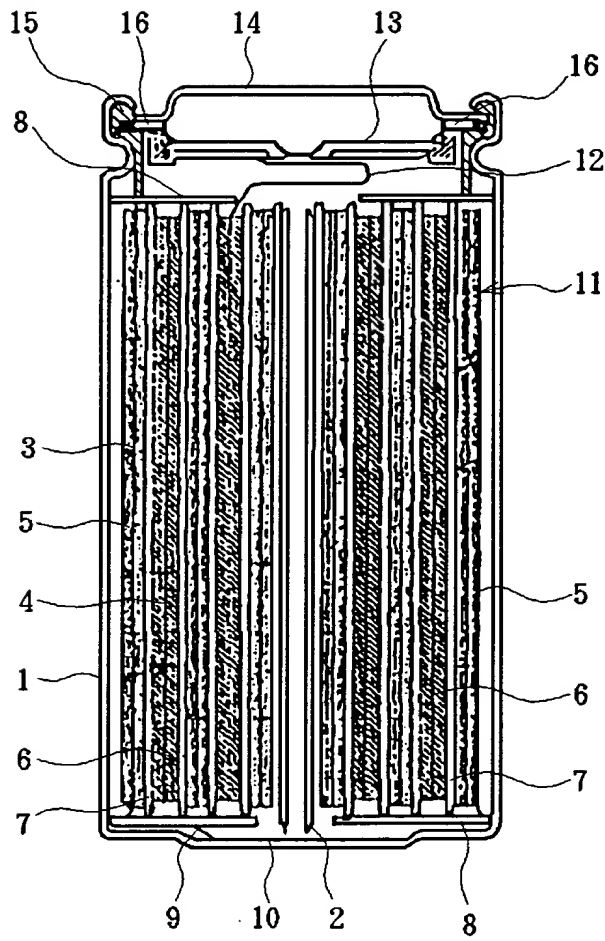
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウムイオンをドーブ又は脱ドーブできる正極活物質及び負極活物質と、非水電解液とを用いた非水電解液型二次電池において、大電流放電時に良好な電池容量特性を負極に付与すること。

【解決手段】 リチウムをドーブ又は脱ドーブする正極活物質及び負極活物質と、非水電解液とを用いた非水電解液型二次電池において、負極 5 に、繊維状炭素 1 8 と鱗片状炭素 1 9 とが含有されていることを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社